

明細書

硬化性シリコーン組成物およびその硬化物

技術分野

- 5 [0001] 本発明は、硬化性シリコーン組成物に関し、詳しくは、硬化特性に優れ、硬化後は可撓性および接着性に優れた硬化物となる硬化性シリコーン組成物およびその硬化物に関する。

背景技術

- 10 [0002] 従来、電気部品、電気・電子素子用封止材、接着剤等を使用して
いるエポキシ樹脂組成物などの硬化性樹脂組成物は、その硬化物の弾性率が大きく剛直であることから、硬化樹脂の熱膨張によりその樹脂で封止される電気・電子素子に大きな応力が加わる。この応力は、電気・電子素子の反りや基板の反りを引き起こしたり、硬化樹脂自体に亀裂を生じたり、あるいは電気・電子素子を破壊したり、電気・電子素子と硬化樹脂との間に隙間を生じたりする。
- 15 [0003] 硬化樹脂の低応力化を目的として、エポキシ基を有するシリコーンレジン
を硬化性樹脂に配合する硬化性樹脂組成物（特開平5-295084号公報参照；対応欧州特許公開番号EP0567079A1）、エポキシ樹脂およびシアネート樹脂とエポキシ基を有するジメチルシロキサン化合物との反応生成物からなるダイアタッチペースト（特開平10-147764号公報、特開平10-163
20 232号公報参照）、エポキシ基含有シリコーンオイルとフェノール系有機化合物との反応性生物からなるダイボンディング材（特開平7-22441号公報、特開平7-118365号公報、特開平10-130465号公報参照）などが提案されている。しかし、これらの硬化物は依然として剛直で低応力化が不十分であり、電気・電子素子への適用には限界があった。
- 25 [0004] 一方、硬化性シリコーン組成物は、これを硬化して得られた硬化物

が、誘電特性、体積抵抗率および絶縁破壊強度等の電気的特性に優れているため、電気部品、電気・電子素子用封止材、接着剤等に使用されている。しかし、硬化性シリコーン組成物は、これを硬化して得られた硬化物が柔軟である一方、その熱膨張率が大きかったり、強度や弾性率が低いことからその電気・電子部品の保護能力、つまり、外部からの衝撃に対する保護機能が小さかったりするという問題があった。また、硬化物の電気・電子素子に対する接着性が低いため、電気・電子素子と硬化樹脂との間に隙間を生じたりするという問題もあった。このため、充填剤を配合して柔軟な硬化物の熱膨張係数を小さくすることが考えられたが、充填剤の配合と共に弾性率が急激に大きくなり、その柔軟性や可撓性が失われるという問題があり、その改善効果にも限界があった。

[0005] また、特開平6-306084号公報には、エポキシ変性シリコーンオイルおよびフェノール変性シリコーンオイルからなるゲル化時間の短い硬化性シリコーン樹脂組成物が提案されている。しかし、その樹脂組成物は硬化性に劣り、組成物の硬化には長い加熱時間を要するという問題点があった。

15 発明の開示

[0006] 本発明の目的は、迅速に硬化し、硬化後は可撓性および接着性が優れた硬化物となる硬化性シリコーン組成物およびその硬化物を提供することにある。

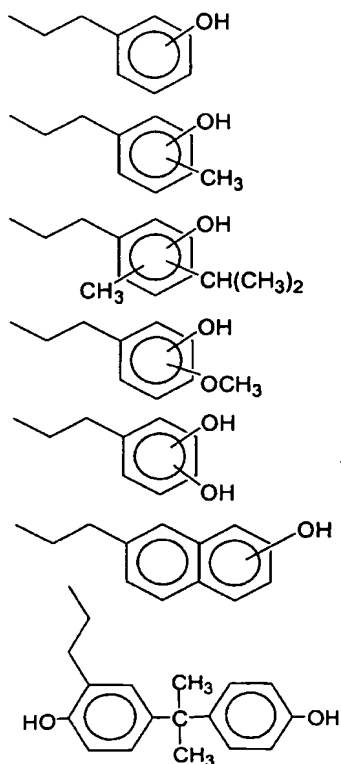
[0007] 本発明は、(A)分岐状分子鎖構造を有し、1分子中にフェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B)芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および(C)硬化促進剤からなることを特徴とする、硬化性シリコーン組成物、さらに(D)充填剤を含有する硬化性シリコーン組成物、およびそれらの硬化物に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明の硬化性シリコン組成物について詳細に説明する。

(A)成分は本発明組成物の主剤であり、そのフェノール性水酸基が(B)成分中のエポキシ基と反応して架橋し、硬化する。

- 5 [0009] (A)成分は分岐状分子鎖構造を有し、1分子中にフェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。分岐状分子鎖構造とは、部分的に分岐した鎖状、分岐鎖状、網目状および3次元状のいずれでもよい分子構造のことであり、1分子中に少なくとも1個の[RSiO_{3/2}]単位または[SiO_{4/2}]単位を有する。式中Rは炭素原子数1～20
- 10 の有機基を示す。好ましいフェノール性水酸基含有一価炭化水素基は、ハイドロオキシフェニルプロピルなどのフェノール基結合アルキル基であり、下記のものが例示される。



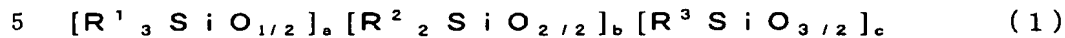
[0010] また、フェノール性水酸基含有 1 価炭化水素基以外のケイ素原子に結合する炭素原子数 1 ～ 20 の有機基は、炭素原子数 1 ～ 20 の一価炭化水素基あるいはハロゲン置換一価炭化水素基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラ
5 ルキル基；クロロメチル基，3，3，3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基が例示される。中でも、アルキル基、特に、メチル基が好ましい。また、基材への接着性を向上させるために、アルコキシシリルアルキル基を含んでもよい。アルコキシシリルアルキル基としては、トリアルコキシシリルアルキル基であることが好ましく、そのアルコキシ基としては炭素原子数 1 ～ 4 のアル
10 コキシ基であることが好ましく、そのアルキル基としては炭素原子数 2 ～ 6 のアルキル基であることが好ましく、具体的には、トリメトキシシリルエチル基，トリエトキシシリルエチル基，メチルジメトキシシリルエチル基，トリメトキシシリルプロピル基，トリエトキシシリルプロピル基，トリメトキシシリルブチル基，
15 メチルジメトキシシリルプロピル基が例示される。

[0011] (A)成分は、一種類のオルガノポリシロキサンでもよく、また、二種類以上のオルガノポリシロキサンを併用してもよい。25℃における性状は、液状、固体状のいずれであってもよい。固体状の場合には、有機溶剤を用いたり、加熱したりすることで、他の成分と均一に混合することができる。なお、配合や
20 取扱いの容易さから、25℃で液体であることが好ましい。(A)成分の重量平均分子量は、500～50000が好ましく、750～5000がより好ましい。

[0012] (A)成分のフェノール当量{(A)成分の重量平均分子量を
(A)成分 1 分子中のフェノール性水酸基の数で割った数値}は、150～50
00の範囲であることが好ましく、より好ましくは150～1000であり、最
25 も好ましくは150～500である。これは、この範囲の下限未満では、本発明

組成物の硬化物の可撓性が十分でなくなる場合があるからであり、この範囲の上限を超えると、本発明組成物の接着性や硬化性が悪化したり、本発明組成物の硬化物が非常に脆くなったりする場合があるからである。

[0013] 好ましい(A)成分の代表例は、下記シロキサン単位式(1)；



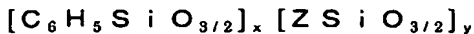
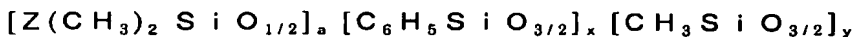
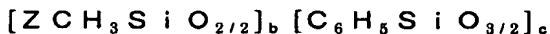
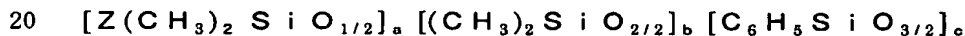
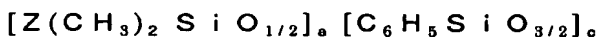
で表されるオルガノポリシロキサンである。式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素原子数1～20の有機基であり、そのうち少なくとも2個はフェノール性水酸基含有一価炭化水素基であり、 $a + b + c = 1$ であり、 a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、 c は平均 $0.2 \leq c \leq 1.0$ である。フェノール性水酸基含有一価炭化水素基以外の炭素原子数1～20の有機基は、炭素原子数1～20の一価炭化水素基あるいはハロゲン置換一価炭化水素基であることが好ましく、この一価炭化水素基あるいはハロゲン置換一価炭化水素基およびフェノール性水酸基含有一価炭化水素基については上述のとおりである。上記シロキサン単位式(1)で表されるオルガノポリシロキサンとしては、 $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位のみからなるもの、 $[R^1_3 Si O_{1/2}]$ 単位と $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位とからなるもの、 $[R^2_2 Si O_{2/2}]$ 単位と $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位とからなるもの、 $[R^1_3 Si O_{1/2}]$ 単位と $[R^2_2 Si O_{2/2}]$ 単位と $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位とからなるものが例示される。

[0014] なお、本発明の硬化性シリコーン組成物の硬化物の強度を向上させるためには、 R^3 の20モル%以上がアリール基であることが好ましく、50モル%以上がアリール基であることがより好ましく、80モル%以上がアリール基であることがさらに好ましい。 R^3 の好ましいアリール基はフェニル基である。 a 、 b 、 c は各シロキサン単位の合計モル数を1とした場合の平均モル数を意味している。したがって $a + b + c = 1$ である。なお、 $a + b \neq 0$ であることが好ましい。これは、(A)成分が $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位のみからなると、その粘

度が高くなりすぎ取扱い作業性が悪化する場合があるからである。a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、好ましくは $0 < a \leq 0.8$ であり、より好ましくは $0.3 \leq a \leq 0.6$ である。これは、この範囲の上限を超えるとオルガノポリシロキサン
 の分子量が小さくなりすぎ、本発明組成物の硬化物から (A) 成分が滲み出した
 5 りして周囲を汚染したりする場合があるからである。b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、好ましくは $0 \leq b \leq 0.6$ である。これは、b がこの範囲の上限を超えると、本発明組成物の硬化物が脆くなる場合があるからである。c は平均 $0.2 \leq c \leq 1.0$ であり、好ましくは $0.4 \leq c \leq 1.0$ である。これは、c がこの範囲
 の下限未満であると本発明組成物の接着性が十分でなくなったり、本発明硬化
 10 物が脆くなったりする場合があり、この範囲の上限を超えると粘度が高くなりすぎて本発明組成物の取扱い作業性が悪化したり、その硬化物の可撓性が適当でなくなる場合があるからである。

[0015] シロキサン単位式 (1) で表される好ましい (A) 成分としては、下記式で示されるオルガノポリシロキサンが例示される。下記の各式中、a、b お
 15 よび c は前記のとおりであるが、a および b は 0 ではない。x、y は $0.2 \leq x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.2$ であり、 $x + y = c$ である。下記式中、Z は 3- (m-ヒドロキシフェニル) プロピル基を表す。

[0016]

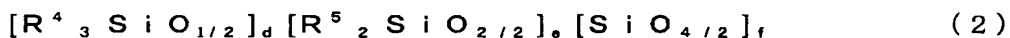


[0017] 上記シロキサン単位式 (1) で表される (A) 成分を調製する方法と
 25 しては、フェニルトリクロロシランやフェニルトリアルコキシシランをジメチル

クロロシランなどのケイ素原子結合水素原子含有オルガノシラン存在下で共加水分解することによって調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基を持ったフェノール化合物とのヒドロシリル化反応触媒存在下での付加反応により調製する方法；フェニルトリクロロシランやフェニルトリアルコキシシランをジメチルクロロシランおよびモノメチルクロロシランの存在下で共加水分解することによって調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基を持ったフェノール化合物とのヒドロシリル化反応触媒存在下での付加反応により調製する方法が例示される。

[0018] 好ましい(A)成分の別の代表例は、下記シロキサン単位式

(2)；

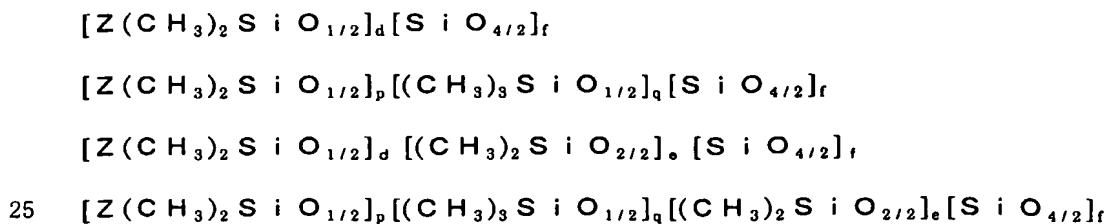


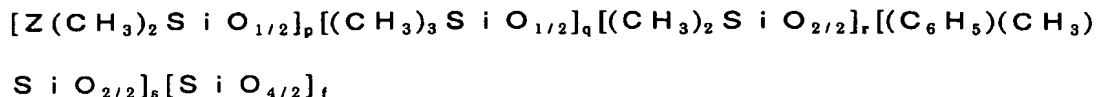
で表されるオルガノポリシロキサンである。式中、 R^4 、 R^5 は炭素原子数1～20の有機基であり、そのうち少なくとも2個はフェノール性水酸基含有一価炭化水素基であり、 $d + e + f = 1$ であり、 d/f は平均0.02 ≤ d/f ≤ 4であり、 d は平均0 < d ≤ 0.8であり、 e は平均0 ≤ e ≤ 0.98であり、 f は平均0.002 ≤ f ≤ 0.98である。フェノール性水酸基含有一価炭化水素基以外の基は、炭素原子数1～20の一価炭化水素基であることが好ましく、この一価炭化水素基、フェノール性水酸基含有一価炭化水素基については上述のとおりである。上記シロキサン単位式(2)で表されるオルガノポリシロキサンとしては、 $[R^4_3 Si O_{1/2}]$ 単位と $[Si O_{4/2}]$ 単位とからなるもの、 $[R^4_3 Si O_{1/2}]$ 単位と $[R^5_2 Si O_{2/2}]$ 単位と $[Si O_{4/2}]$ 単位とからなるものが例示される。

[0019] d 、 e 、 f は各シロキサン単位の合計モル数を1とした場合の平均モル数を意味している。したがって $d + e + f = 1$ である。 d は平均0 < d ≤ 0.8であり、好ましくは0.2 ≤ d ≤ 0.8であり、より好ましくは0.4 ≤ d ≤

0.8である。これは、 d がこの範囲の上限を超えるとオルガノポリシロキサン
の分子量が小さくなりすぎ、本発明組成物の硬化物から(A)成分が滲み出した
りして周囲を汚染したりする場合があるからである。 e は平均 $0 \leq e \leq 0.98$
であり、好ましくは $0 \leq e \leq 0.6$ であり、より好ましくは $0 \leq e \leq 0.2$ であ
5 る。これは、 e がこの範囲の上限を超えると、本発明組成物の硬化物が脆くなる
場合があるからである。 f は平均 $0.002 \leq f \leq 0.98$ であり、好ましくは
 $0.1 \leq f \leq 0.8$ であり、より好ましくは $0.2 \leq f \leq 0.6$ である。これは、
 f がこの範囲の下限未満であると本発明組成物の接着性が十分でなくなったり、
本発明硬化物が脆くなったりする場合があり、この範囲の上限を超えると粘度が
10 高くなりすぎて本発明組成物の取扱い作業性が悪化したり、その硬化物の可撓性
が適当でなくなる場合があるからである。また、 d/f は平均 $0.02 \leq d/f$
 ≤ 4 であり、好ましくは $0.2 \leq d/f \leq 4$ である。これは、この範囲の下限未
満であると、粘度が高くなりすぎて本発明組成物の取扱い作業性が悪化したり、
その硬化物の可撓性が適当でなくなる場合があるからであり、一方、 $[R^4_3Si$
15 $O_{1/2}]$ 単位は $[SiO_{4/2}]$ 単位に対して4個を超えることができないからで
ある。

[0020] シロキサン単位式(2)で表される好ましい(A)成分としては、
下記シロキサン単位式で示されるオルガノポリシロキサンが例示される。下記の
各式中、 d 、 e および f は前記のとおりであるが、 e は0ではなく、 $p+q=d$
20 であり、 $r+s=e$ であり、 Z は3-(m -ヒドロキシフェニル)プロピル基を
表す。





[0021] シロキサン単位式(2)で表される(A)成分を製造する方法としては、公知の方法で調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基を有するフェノール化合物とをヒドロシリル化反応触媒存在下で付加反応させる方法が例示される。具体的には、テトラメトキシシランをジメチルクロロシランのようなケイ素原子結合水素原子含有オルガノシランの存在下で共加水分解して調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基を持ったフェノール化合物とをヒドロシリル化反応触媒存在下で付加反応させて調製する方法；テトラメトキシシランをジメチルクロロシランのようなケイ素原子結合水素原子含有オルガノシランおよびヘキサメチルジシロキサンの存在下で共加水分解して調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基を持ったフェノール化合物とをヒドロシリル化反応触媒存在下で付加反応させて調製する方法；テトラメトキシシランをジメチルクロロシランおよびモノメチルクロロシランの存在下で共加水分解して調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基を持ったフェノール化合物とをヒドロシリル化反応触媒存在下で付加反応させて調製する方法が例示される。

[0022] 他にも、表面にシラノール基を有する微粉末状シリカの表面をジメチルクロロシランで処理し、これと脂肪族不飽和基を持ったフェノール化合物とをヒドロシリル化反応触媒存在下で付加反応させて調製する方法が例示される。

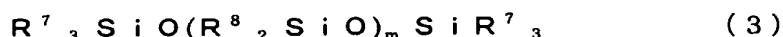
[0023] (B)芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個含有する直鎖状のオルガノポリシロキサンは、(A)成分の架橋剤であり、後述する(C)成分の作用により(A)成分中のフェノール性水酸基と反応して本発明組成物を架橋硬化させる働きがある。(B)成分中の好ましい芳香環を

まないエポキシ基含有一価炭化水素基としては、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基、2-(3,4-エポキシノルボルネニル)エチル基、2-(3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシル)-2-メチルエチル基が等のエポキシ基結合アルキル基が例示される。中でも、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましい。これらの芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基は1分子内に2個以上存在する。(B)成分中の芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基以外の基としては、炭素原子数1
5
10
~20の一価炭化水素基またはハロゲン置換一価炭化水素基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；クロロメチル
15
基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。中でもアルキル基、特にメチル基が好ましい。

(B)成分は少数のケイ素結合水素原子、水酸基、および／またはアルコキシ基を含有してもよい。(B)成分は25℃において、固形、液状のいずれでもよいが、取扱いの容易さから、液状が好ましい。具体的には、25℃において1~1
20
000000 mPa・sの粘度を有することが好ましく、特に、100~5000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の可撓性および機械的強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、本発明組成物の取扱い作業性が低下する傾向があるからである。

25 [0024] 好ましい(B)成分は下記構造式(3)で表される。これは、本発

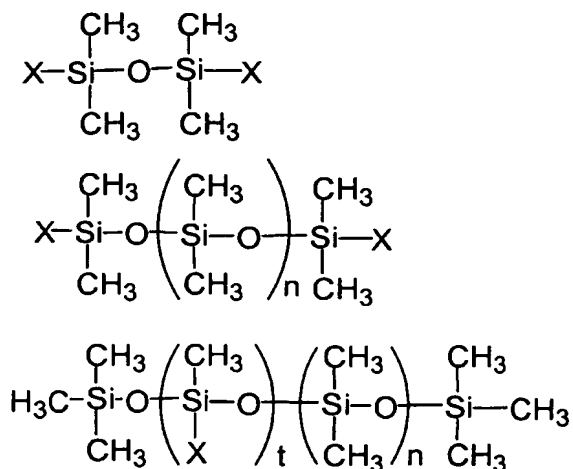
明組成物の硬化物の可撓性を向上させるのに有利となるからである。



式中、 R^7 、 R^8 は炭素原子数 1～20 の有機基であり、これらのうち少なくとも 2 個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基である。芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基は分子中に 2 個以上あればよいが、好ましくは 2 個である。芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基以外の有機基としては、炭素原子数 1～20 の一価炭化水素基またはハロゲン置換一価炭化水素基が好ましいが、芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基およびそれ以外の一価炭化水素基、ハロゲン置換一価炭化水素基は上述のとおりである。式中の m は 0～1000 の整数であり、好ましくは 0～100 であり、より好ましくは、0～20 である。これは、式中の m が上記範囲内であると (B) 成分の粘度が十分に低く、(A) 成分への配合や取扱いが容易になり、さらには、本発明の硬化性シリコーン組成物を無溶剤で液状とすることが可能となるからである。

[0025] (B) 成分の配合量は、(A) 成分中のフェノール性水酸基に対して (B) 成分中のエポキシ基のモル比が 0.2～5 となる量であり、特に、0.3～2.5 となる量が好ましく、0.8～1.5 となる量がより好ましい。これは、(A) 成分中のフェノール性水酸基に対する (B) 成分中のエポキシ基のモル比が 0.2 未満であると組成物が十分に硬化せず、また、5 を越えると硬化後の機械的特性が著しく低下するためである。

[0026] 好ましい (B) 成分としては、下記のものが例示される。なお、式中の n は 1～20 の整数であり、 t は 2～10 の整数であり、 X は 3-グリシドキシプロピル基あるいは 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。



[0027] (B)成分は、公知の方法によって調製することが出来る。例えばアルケニル基を含有し芳香環を含まないエポキシ化合物とケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンとをヒドロシリル化触媒の存在下で付加反応させる方法が例示される。

- 5 [0028] (C)成分は(A)成分中のフェノール性水酸基と(B)成分中のエポキシ基の反応、すなわち、本発明組成物の硬化を促進するための成分である。
- (C)成分としては、三級アミン化合物、アルミニウムやジルコニウム等の有機金属化合物、ホスフィン等の有機リン化合物、異環型アミン化合物、ホウ素錯化合物、有機アンモニウム塩、有機スルホニウム塩、有機過酸化物やこれらの反応物
- 10 等が例示される。例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレート等のリン系化合物；トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウン
- 15 デセン-7等の第3級アミン化合物；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が例示される。なお、本発明の硬化性シリコン組成物の可使用時間を延ばすことが

できるので、カプセル化された硬化促進剤が好ましい。カプセル化された硬化促進剤としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中にアミン触媒を配合したカプセル化アミン触媒（HX-3088：旭化成株式会社製）が挙げられる。

[0029] (C) 成分は本発明組成物を硬化させるのに十分な量であればその配合量は限定されないが、好ましくは、(A) 成分100重量部当り、0.01
5 ～50重量部であり、さらに好ましくは、0.1～5重量部である。

[0030] 本発明組成物には、粘稠性を付与したり硬化物の強度を向上させるために(D) 充填剤を配合してもよい。充填剤としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、アルミナとシリカを成分とするセラミック繊維、ボロン繊維、ジルコニア
10 繊維、炭化ケイ素繊維、金属繊維等の繊維状充填剤；熔融シリカ、結晶性シリカ、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化亜鉛、焼成クレイ、カーボンブラック、ガラスビーズ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ベ
15 リリウム、カオリン、雲母、ジルコニア等の粉粒体状充填剤；およびこれらの2種以上の混合物が例示される。また、(D) 成分の平均粒子径や形状は限定されないが、成形性が優れることから、平均粒子径が0.1～40 μ mである球状シリカが好ましい。

[0031] (D) 成分の配合量は、本発明組成物の流動性を損なわないことから(A) 成分と(B) 成分の合計100重量部に対して、0～2000重量部が好
20 ましく、さらに、50～1000重量部がより好ましい。

[0032] さらに、(A) 成分または(B) 成分、あるいはそれらの混合物に(D) 成分を良好に分散させ、本発明組成物の硬化時の基材への接着性を向上させるために、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリン
25 グ剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロ

ピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基
含有アルコキシシラン；N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメト
キシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミ
5 ノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン；3-メルカ
プトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシランが例示
される。また、チタネートカップリング剤としては、i-プロポキシチタントリ
(i-イソステアレート)が例示される。

[0033] その他任意の成分として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシ
10 シラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチル
フェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシ
シラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメ
トキシシラン、アリルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン；ヘキサン、ヘ
プタン等の脂肪族系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルエチル
15 ケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等の有機溶剤；顔料；耐熱剤
を配合してもよい。

[0034] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)
成分および必要により(D)成分やその他の任意成分を均一に混合することで得
られる。混合方法は特に限定されないが、(A)成分、(B)成分、(C)成分、
20 必要により(D)成分やその他の任意成分を同時に配合する方法；(A)成分と
(B)成分をプレミックスした後、(C)成分と必要により(D)成分やその他
の任意成分を配合する方法；(A)成分、(B)成分と必要により(D)成分や
その他の任意成分をプレミックスした後、(C)成分を配合する方法が例示され
る。(A)成分、(B)成分、(C)成分および必要により(D)成分やその他
25 の任意成分を混合する混合装置としては特に限定がなく、一軸または二軸の連続

混合機、二本ロール、ロスミキサー、ホバートミキサー、デンタルミキサー、プラネタリミキサー、ニーダーミキサーが例示される。

[0035] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、トランスファーモールド、インジェクションモールド、ポッティング、キャストリング、粉体塗装、浸漬塗布、
5 滴下等の方法により使用することができる。なお、ポッティングやスクリーン印刷、塗布など種々の使用方法が選択でき、少量使用の用途にも適合しやすいことから、液状あるいはペースト状であることが好ましい。また、本発明の硬化性シリコーン組成物は、硬化後は可撓性および接着性に優れた硬化物になるので、電気部品や電子素子の封止剤、注型剤、コーティング剤、接着剤等として有用である。
10

[0036] 本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化させてなる硬化物は、基材と強固に一体化することができ、適度な可撓性を有する。このことから、電気部品や電子素子の保護部材、封止部材、接着部材に好適に用いることができる。

[0037] [実施例]

15 以下、本発明を実施例により説明する。なお、硬化性シリコーン組成物および硬化物の諸特性は以下に示す方法により測定した。

[0038] [粘度測定方法]

E型粘度計（TOKIMEC社製、DIGITAL VISCOMETER DV-U-E II型）を用いて、25℃、回転数2.5の条件で測定した。

20 [0039] [熱膨張率測定方法]

硬化性シリコーン組成物を幅4mm、長さ15mm、深さ4mmのキャビティを有する金型に充填し、70mmHgで脱泡した後、150℃、2.5MPaの条件で60分間プレス硬化した。次いで180℃で2時間オープン中で2次加熱して硬化物試験片を得た。得られた試験片をTMA（真空理工株式会社製
25 TM-9200）を使用して、昇温2.5℃/分で25℃から210℃まで昇温

し熱膨張を測定した。

[0040] [複素粘弾性率測定方法]

硬化性シリコン組成物を幅10mm、長さ50mm、深さ2mmのキャビティを有する金型に充填し、70mmHgで脱泡した後、150℃、2.5MPaの条件で60分間プレス硬化した。次いで180℃で2時間オープン中で2次加熱しての硬化物試験片を得た。得られた試験片をARES粘弾性測定装置(Rheometric Scientific社製)を使用し、ねじれ0.5%、振動数1Hz、昇温速度3℃/分で-50℃から150℃へ昇温したときの25℃での複素粘弾性率を測定した。

10 [0041] [接着性評価方法]

ソルダーレジスト(現像型ソルダーレジスト、太陽インキ製造株式会社製PSR-4000 CC02/CA-40 CC02)をビスマレイミド・トリアジン樹脂(通称:BT樹脂)製基盤に塗布し、紫外線乾燥、露光、硬化(150℃、1時間)して、BT基板上にソルダーレジスト層(50μm厚み)を形成し、これを被着体とした。この他に、ガラス板、アルミ板、ニッケル板、銅板も被着体として評価した。硬化性シリコン組成物およそ1cm³を、これらの被着体上に塗布し125℃で2時間オープン中で加熱した後、180℃で2時間オープン加熱を行って接着性評価用試験片を得た。得られた試験片から、硬化物をデンタルスパチュラを用いて剥がし、その接着性を顕微鏡下で目視観察した。凝集破壊の場合を○、薄皮が残った状態で界面剥離する場合を△、界面剥離の場合を×、とした。

[0042] [硬化性評価方法]

ガラス板上に厚さ40μmのテープを5枚貼り付けて幅15mm、長さ50mm、厚さ0.2mmのキャビティを設け、その中に硬化性シリコン組成物をスキージを用いて充填した。得られた試験片を150℃の熱風循環式オープンに入

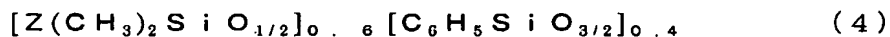
れて、15分毎に硬化性シリコーン組成物表面をデンタルスパチュラで触れて、
試料の糸引きがなくなるまでの時間を追跡した。

[0043] [重量平均分子量]

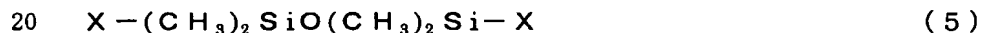
トルエンを溶媒としてGPCで測定した、ポリスチレン換算した重量平均分子量
5 を示す。

[0044] [実施例1]

下記シロキサン単位式(4)で表される重量平均分子量1600、粘度575
00 mPa・s、フェノール当量317のオルガノポリシロキサンを25.0重
量部、下記式(5)で表される粘度10 mPa・s、エポキシ当量180のオル
10 ガノポリシロキサンを14.0重量部(式(4)で表されるオルガノポリシロキ
サン中のフェノール性水酸基のモル数と、式(5)で表されるオルガノポリシロ
キサン中のエポキシ基のモル数の比が1.0となる量)、HX-3088(旭化
成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0
重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平
15 均1.5 μm)を60.0重量部混合して、粘度15 Pa・sの硬化性シリコー
ン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着
性、硬化時間を調べた。その結果を表1に示す。



(式中Zは3-(m-ヒドロキシフェニル)プロピル基)



(式中Xは、3-グリシドキシプロピル基)

[0045] [実施例2]

前記シロキサン単位式(4)で表される重量平均分子量1600、粘度575
00 mPa・s、フェノール当量317のオルガノポリシロキサンを24.0重
25 量部、前記式(5)で表される粘度10 mPa・s、エポキシ当量180のオル

ガノポリシロキサンを 14.0 重量部（式（4）で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数と、式（5）で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数の比が 1.0 となる量）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1.0 重量部、HX-3088（旭化成株式会社製カ
 5 プセル型アミン触媒、アミン触媒含有量：40 重量%）を 1.0 重量部、および球状非晶質シリカ（株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 1.5 μm ）を 60.0 重量部を混合して、粘度 14 Pa \cdot s の硬化性シリコーン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表 1 に示す。

10 [0046] [実施例 3]

下記シロキサン単位式（6）で表される重量平均分子量 1670、粘度 397
 00 mPa \cdot s、フェノール当量 300 のオルガノポリシロキサンを 23.0 重量部、前記式（5）で表される粘度 10 mPa \cdot s、エポキシ当量 180 のオル
 15 ガノポリシロキサンを 15.0 重量部（式（6）で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数と、式（5）で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数の比が 1.0 となる量）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1.0 重量部、HX-3088（旭化成株式会社製カ
 プセル型アミン触媒、アミン触媒含有量：40 重量%）を 1.0 重量部、および球状非晶質シリカ（株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 1.5 μm ）
 20 を 60.0 重量部混合して、粘度 57 Pa \cdot s の硬化性シリコーン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表 1 に示す。



（式中 Z は 3-（m-ヒドロキシフェニル）プロピル基）

25 [0047] [比較例 1]

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製、エピコート828、粘度15 mPa・s、エポキシ当量190）を23.0重量部、液状フェノール化合物（明和化成株式会社製、MEH8000H）を17.0重量部、硬化促進剤としてHX-3088（旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量：40重量%）を1.0重量部、および球状非晶質シリカ（株式会社アドマテック製アドマファイン、平均1.5 μm）60.0重量部を混合して、粘度199 Pa・sの硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表2に示す。その硬化物の複素弾性率が2900と非常に高く剛直であることが認められた。

[0048] [比較例2]

下記式（7）で表される粘度3050 mPa・s、フェノール当量200のオルガノポリシロキサンを2.0重量部、下記シロキサン単位式（8）で表される重量平均分子量45000、粘度17700 mPa・s、エポキシ当量3850のオルガノポリシロキサンを36.0重量部、（式（7）で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数と、式（8）で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数の比が1.0となる量）、硬化促進剤としてHX-3088（旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量：40重量%）を1.0重量部、および球状非晶質シリカ（株式会社アドマテック製アドマファイン、平均1.5 μm）を60.0重量部を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。その粘度は500 Pa・sを超えていた。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表2に示す。



（式中Zは、3-（m-ヒドロキシフェニル）プロピル基）

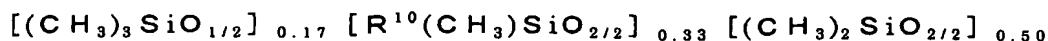
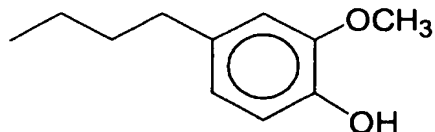


(8)

(式中Xは3-グリシドキシプロピル基)

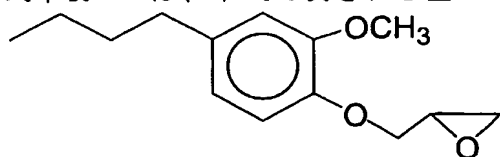
[0049] [比較例3]

- 5 下記シロキサン単位式(9)で表される重量平均分子量630、粘度840 mPa・s、フェノール当量314のオルガノポリシロキサンを17.0重量部、下記シロキサン単位式(10)で表される重量平均分子量1500、粘度1200 mPa・s、エポキシ当量370のオルガノポリシロキサンを21.0重量部、(式(9)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数
- 10 と、式(10)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数の比が1.0となる量)、硬化促進剤としてHX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂中にカプセル化アミン触媒が40重量%含有)を1.0重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均1.5 μm)70.0重量部を混合して、粘度27 Pa・s
- 15 の硬化性シリコーン組成物を調製した。真空脱泡後、金型に注型して150℃で2時間オープン加熱した後180℃で2時間オープン加熱した以外は、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率を調べた。また、前述の条件で、接着性、硬化時間を調べた。その特性を表2に示す。

式中R⁹は、下式で表される基：

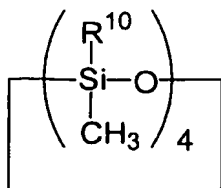
(10)

式中 R^{10} は、下式で表される基：



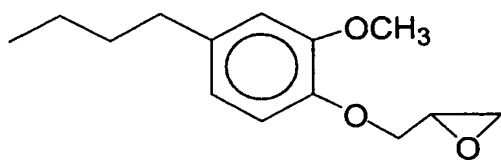
[0050] [比較例 4]

上記式 (9) で表される重量平均分子量 630、粘度 840 mPa・s、フェノール当量 314 のオルガノポリシロキサンを 22.0 重量部、下記式 (11) で表される重量平均分子量 950、粘度 177000 mPa・s、エポキシ当量 240 のオルガノポリシロキサンを 16.0 重量部、(前記式 (9) で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数と、式 (11) で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数の比が 1.0 となる量)、硬化促進剤として HX-3088 (旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂中にカプセル化アミン触媒が 40 重量%含有) を 1.0 重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1.0 重量部、および球状非晶質シリカ (株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 1.5 μ m) 70.0 重量部を混合して、粘度 81 Pa・s の硬化性シリコーン組成物を調製した。真空脱泡後、金型に注型して 150℃ で 2 時間オープン加熱した後 180℃ で 2 時間オープン加熱した以外は、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率を調べた。また、前述の条件で、接着性、硬化時間を調べた。その特性を表 2 に示す。



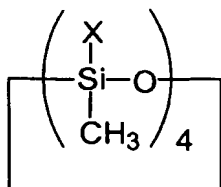
(11)

式中 R^{10} は、下式で表される基：



〔００５１〕〔比較例５〕

前記式（７）で表される粘度 3050 mPa・s、フェノール当量 200 のオルガノポリシロキサンを 20.0 重量部、下式（１２）で表される重量平均分子量 696、粘度 110 mPa・s、エポキシ当量 174 のオルガノポリシロキサンを 17.0 重量部（式（７）で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数と、式（１２）で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数の比が 1.0 となる量）、硬化促進剤として HX-3088（旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量：40 重量％）を 1.0 重量部、および球状非晶質シリカ（株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 1.5 μm）を 60.0 重量部を混合して、粘度 5 Pa・s の硬化性シリコーン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表 2 に示す。



（１２）

（式中 X は 3-グリシドキシプロピル基）

[0 0 5 2] [表 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
粘度	(Pa·s)	15	14	57
熱膨張率	(ppm/°C)	110	110	100
複素粘弾性率	(MPa)	80	86	90
接着性	(ソルダ-レジスト)	○	○	○
接着性	(ニッケル)	○	○	○
接着性	(銅)	○	○	○
接着性	(アルミニウム)	○	○	○
接着性	(ガラス)	○	○	○
硬化時間	(min)	45	45	30

[0 0 5 3] [表 2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
粘度	(Pa·s)	199	>500	27	81	5
熱膨張率	(ppm/°C)	67	—*	130	80	120
複素粘弾性率	(MPa)	2900	—*	60	350	80
接着性	(ソルダ-レジスト)	○	×	○	○	×
接着性	(ニッケル)	○	×	○	○	×
接着性	(銅)	○	×	○	○	×
接着性	(アルミニウム)	○	×	○	○	○
接着性	(ガラス)	○	×	○	○	○
硬化時間	(min)	30	90	120	120	15

* : 硬化物が非常に脆く、測定できなかった。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の硬化性シリコン組成物は、（A）分岐状分子鎖構造を有し、1分子中にフェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、（B）芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および（C）硬化促進剤からなるので、迅速に硬化し、その成形工程において加熱時間の短縮あるいは加熱硬化温度の低減が可能となる。すなわち、その成形工程において熱膨張による内部応力を小さくすることができることから、微細、脆弱な部品の保護材として使用したときその破損を防止することができ、また基材との接着も強固となる。さらに、本発明の硬化性シリコン組成物は、ソルダーレジスト、ニッケル、銅といった難接着性の基材に対しても良好な接着性を示す。したがって、電気部品や電子素子の封止剤、注型剤、コーティング剤、接着剤等として有用である。また、その硬化物は基材と強固に一体化することができ、適度な可撓性を有する。

請求の範囲

1. (A) 分岐状分子鎖構造を有し、1分子中にフェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、
 (B) 芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および
 (C) 硬化促進剤
 からなることを特徴とする、硬化性シリコーン組成物。
2. さらに、(D) 充填剤を含有することを特徴とする請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。
3. (A) 成分が下記シロキサン単位式(1) :

$$[R^1_3 Si O_{1/2}]_a [R^2_2 Si O_{2/2}]_b [R^3 Si O_{3/2}]_c \quad (1)$$
 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素原子数1~20の有機基であり、そのうち少なくとも2個はフェノール性水酸基含有一価炭化水素基であり、 $a + b + c = 1$ であり、 a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、 c は平均 $0.2 \leq c \leq 1.0$ である。) で表されることを特徴とする、
 請求項1あるいは請求項2記載の硬化性シリコーン組成物。
4. (A) 成分が下記シロキサン単位式(2) :

$$[R^4_3 Si O_{1/2}]_d [R^5_2 Si O_{2/2}]_e [Si O_{4/2}]_f \quad (2)$$
 (式中、 R^4 、 R^5 は炭素原子数1~20の有機基であり、そのうち少なくとも2個はフェノール性水酸基含有一価炭化水素基であり、 $d + e + f = 1$ であり、 d/f は平均 $0.02 \leq d/f \leq 4$ であり、 d は平均 $0 < d \leq 0.8$ であり、 e は平均 $0 \leq e \leq 0.98$ であり、 f は平均 $0.002 \leq f \leq 0.98$ である。) で表されることを特徴とする、請求項1あるいは請求項2記載の硬化性シリコーン組成物。

5. (A) 成分が液状であることを特徴とする、請求項 1 あるいは請求項 2 記載の硬化性シリコーン組成物。
 6. (A) 成分を表すシロキサン単位式 (1) 中、 a が平均 $0 < a \leq 0.8$ であり、 b が 0 であることを特徴とする、請求項 3 記載の硬化性シリコーン組成物。
 7. (B) 成分が、下記構造式 (3) で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 あるいは請求項 2 記載の硬化性シリコーン組成物。
- $$R^7_3SiO(R^8_2SiO)_mSiR^7_3 \quad (3)$$
10. {式中、 R^7 、 R^8 は同一または異なる炭素原子数 1～20 の有機基 (但し、そのうち少なくとも 2 個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基である。) であり、 m は 0～1000 の整数である。}
 8. (A) 成分 100 重量部に対し、(B) 成分 1～1000 重量部と (C) 成分 0.01～100 重量部からなることを特徴とする、請求項 1 あるいは請求項 2 記載の硬化性シリコーン組成物。
 9. (B) 成分のエポキシ基含有一価炭化水素基がグリシドキシ基結合アルキル基あるいは、3,4-エポキシシクロヘキシル基結合アルキル基であることを特徴とする、請求項 1 あるいは請求項 2 記載の硬化性シリコーン組成物。
 10. 液状あるいはペースト状である、請求項 1 あるいは請求項 2 記載の硬化性シリコーン組成物。
 11. 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の硬化性シリコーン組成物を硬化してなる硬化物。
 12. 請求項 11 に記載の硬化物の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-306084 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 60-179417 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 September, 1985 (13.09.85), Full text & US 4584342 A	1-12
A	JP 7-161740 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 23 June, 1995 (23.06.95), Full text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019489

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-277619 A (Mitsubishi Electric Corp.) 09 December, 1991 (09.12.91), Full text & US 5114994 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08G59/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 6-306084 A (信越化学工業株式会社) 1994. 11. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	J P 60-179417 A (信越化学工業株式会社) 1985. 09. 13, 全文 & US 4584342 A	1-12
A	J P 7-161740 A (住友ベークライト株式会社) 1995. 06. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-277619 A (三菱電機株式会社) 1991. 12. 09, 全文 & US 5114994 A	1-12